

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 20102

(54) **Procédé de préparation d'un catalyseur électrochimique.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **B 01 J 37/32, 23/42; H 01 M 4/90, 8/00.**

(22) Date de dépôt **26 juin 1975, à 15 h 35 mn.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 3 du 21-1-1977.**

(71) Déposant : Société en nom collectif dite : **SOCIETE GENERALE DE CONSTRUCTIONS
ELECTRIQUES ET MECANQUES «ALSTHON ET CIE», résidant en France.**

(72) Invention de : **John Batzold, Pierre Bono, Claude Legras et Gilbert Nicolaon.**

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : **Pierre Belloc.**

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur comportant un métal et notamment un métal noble très finement dispersé sur un support, un tel catalyseur étant apte à promouvoir l'oxydation électrochimique de l'hydrogène ainsi que la réduction électrochimique de l'oxygène.

5 Les catalyseurs constitués par des métaux nobles tels que la platine, déposés sur un support inerte se présentent généralement sous forme d'une dispersion à faible teneur de métal (environ 1 % en poids) sur un solide de surface spécifique élevée (soit 500 à 1500 m²/g). De tels supports présentent la plupart du temps une texture microporeuse. Il en résulte des inconvénients liés à la
10 diffusion des réactifs et des produits de réaction par transfert de masse à l'intérieur des microcapillaires lors de l'utilisation de tels catalyseurs. On conçoit donc qu'il est souhaitable de préparer des catalyseurs sur des supports présentant une très faible porosité ou même une porosité nulle afin d'éviter de tels inconvénients. Généralement de tels supports présentent une surface spécifique
15 faible sur laquelle il est donc beaucoup plus difficile de disperser efficacement et donc économiquement ledit métal noble.

Par ailleurs dans les applications où un lit catalytique relativement mince doit être mis en oeuvre il est important pour pouvoir disposer d'une masse active suffisante d'employer un métal à concentration élevée une telle concentration
20 pouvant être notablement supérieure à 10 % sur le support ; cette dernière considération est particulièrement justifiée dans le cas des électrodes minces de piles à combustibles.

En effet pour obtenir une activité catalytique maximale, associée à une chute ohmique aussi faible que possible et à un encombrement limité, il est
25 nécessaire de concentrer dans la faible épaisseur (50 à 200 microns) de l'électrode poreuse, une quantité suffisante du composé électrocatalytiquement actif (0,1 à 1 mg/cm² environ).

Ces deux conditions, à savoir support peu ou pas microporeux et par conséquent de surface spécifique modérée, en général inférieure à 500 m²/g environ d'une
30 part et teneur en élément actif élevée d'autre part, conduisent, lorsque les méthodes traditionnelles de préparation des catalyseurs supportés sont employées à un état de division trop faible d'où il résulte une utilisation très imparfaite des métaux nobles.

La méthode mise au point par la Demanderesse permet de préparer des cataly-
35 seurs bien dispersés dont la teneur en métal noble est élevée aussi bien sur des supports de grande surface notamment de l'ordre de 1000 m²/g que sur des supports de surface spécifique moindre, 75 à 500 m²/g pour fixer les idées.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur électrochimique procédé caractérisé par le fait que l'on effectue les étapes
40 successives suivantes :

- on dispose dans une enceinte maintenue sous pression réduite comprise entre 10^{-1} à 10^{-6} torr et à une température comprise entre 100 et 1000°C, maintenues de 2 à 100 heures un support
- on laisse refroidir ledit support sous ladite pression réduite jusqu'à la
- 5 température ambiante
- on met ladite enceinte sous pression atmosphérique par introduction d'un gaz inerte exempt de toute impureté condensable
- on imprègne sous agitation vigoureuse par une solution d'un sel métallique ledit support de manière à obtenir une pâte visqueuse
- 10 - on congèle ladite pâte par immersion dans l'azote liquide
- on sèche ladite pâte ainsi congelée par lyophilisation jusqu'à obtention d'une poudre fine
- on réduit immédiatement ladite poudre fine en atmosphère d'hydrogène à une température dite température de réduction comprise entre 150 et 600°C, maintenue
- 15 de 10 minutes à 5 heures,
- on laisse refroidir ladite poudre réduite jusqu'à la température ambiante, de préférence en atmosphère neutre
- on passive ladite poudre réduite et refroidie de préférence sous atmosphère inerte par introduction contrôlée d'oxygène.

20 Ledit support est un carbone divisé présentant une surface spécifique au moins égale à 75 m²/g.

Par ailleurs ledit sel métallique est un sel d'un métal choisi dans le groupe formé par le platine, le ruthénium, le palladium, le rhodium, l'iridium.

Les exemples suivants sont donnés afin de permettre de mieux comprendre la

25 présente invention et ses avantages, étant bien entendu que ces exemples n'ont qu'un caractère illustratif mais nullement limitatif.

Conformément à l'invention on élimine tout d'abord de la surface du support de catalyseur toute impureté éventuellement condensée au cours de manipulations antérieures. Ledit support est par exemple un noir de carbone présentant une

30 surface spécifique au moins égale à 75 m²/g.

A cet effet le support est disposé dans une enceinte sous pression réduite de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-6} torr et cela à une température comprise entre 100 et 1000°C et de préférence entre 150 et 600°C de telles conditions étant maintenues jusqu'à ce que le support ait atteint un poids constant. Cette opération dure

35 en général entre 2 et 100 heures et le plus souvent environ 15 heures.

Puis on laisse refroidir toujours sous pression réduite avant de remettre l'enceinte à la pression atmosphérique par introduction d'un gaz inerte (par exemple l'azote) exempt de toute vapeur condensable.

Immédiatement après cette opération on imprègne sous agitation vigoureuse

40 ledit support par une solution de préférence aqueuse d'un sel de métal noble en

l'occurrence l'acide chloroplatinique ou le chlorure de platine le volume de solution utilisé étant tel que l'on obtienne au terme de l'opération une pâte visqueuse.

Outre les sels mentionnés ci-dessus on peut utiliser un nitrate et généralement un sel soluble en milieu aqueux ou dans tout autre solvant éventuel tel que notamment le méthanol ou l'acétone.

Ladite pâte visqueuse est alors instantanément congelée par immersion dans l'azote liquide, puis séchée par lyophilisation.

La poudre fine résultant de cette dernière opération est immédiatement réduite en atmosphère d'hydrogène, à une température de 300°C environ maintenue 2,5 heures, de telles conditions opératoires pouvant varier entre 150 et 600°C en ce qui concerne la température et entre 10 minutes et 5 heures en ce qui concerne le temps.

Il faut noter cependant que dans cette réduction la vitesse de montée en température est élevée de l'ordre de 10°C/minute et peut varier entre 2 et 20°C/minute. De même, on utilise un débit horaire d'hydrogène élevé, lequel est compris entre 2 et 20 fois la quantité stoechiométrique.

Enfin on procède à une introduction contrôlée d'air ou d'oxygène dans l'enceinte de réduction après refroidissement de celle-ci, de préférence en atmosphère inerte pour passiver la poudre par oxydation ménagée des particules métalliques.

Le catalyseur ainsi obtenu est constitué par une fine dispersion de cristallites de platine sur le charbon. La surface développée du métal mesurée par chemisorption d'hydrogène est comprise entre 60 et 220 m²/gr (pour des catalyseurs à 20 % de platine) selon la nature du support et selon les traitements auxquels celui-ci a été préalablement soumis. Lesdites surfaces développées correspondent effectivement à des diamètres moyens de cristallites de platine de 40 et 10 Å respectivement. Ces valeurs ont été confirmées par des mesures de microscopie électronique. En particulier il a été observé que dans le cas de catalyseurs les mieux dispersés la dimension des particules de platine n'excède pas 12 Å.

L'état de dispersion de tels catalyseurs est donc très élevé même lorsque le support présente une surface spécifique maximale de 100 m²/g et moins.

En outre la concentration en métal noble y est très élevée. Elle est en général de 20 % en poids mais elle peut atteindre dans certains cas jusqu'à 50 %.

On a supposé dans ce qui précède, que le métal noble mis en oeuvre était le platine.

Bien entendu, d'autres métaux peuvent être mis en oeuvre dans des conditions similaires sans pour autant se départir de l'esprit de l'invention.

Citons notamment le ruthenium, le palladium, le rhodium, l'iridium.

Pour fixer les idées, on va résumer dans les tableaux ci-dessous quelques propriétés et caractéristiques typiques de catalyseurs préparés par la Demanderesse selon le procédé objet de son invention.

TABLEAU I

| | | | | |
|----|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | SUPPORT | S (m ² /g) | COMPOSE DE PLATINE | A (m ² /g) |
| | Carbolac 1 | 950 | H ₂ Pt Cl6 | 195 |
| | Carbolac 1 | 950 | Pt Cl4 | 215 |
| | Vulcan XC 72 | 230 | H ₂ Pt Cl6 | 80 |
| 10 | Vulcan XC 72 | 230 | Pt Cl4 | 60 |

Dans le tableau I sont rapportés selon la nature du support mis en oeuvre et le composé du platine utilisé notamment :

S Surface spécifique du support mesurée par la méthode B.E.T. à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à - 195°C.

A Aire métallique du métal (en m² par gramme de métal) mesurée par chemisorption d'hydrogène à température ambiante.

Dans de tels catalyseurs le rapport pondéral entre le poids de platine et le poids de catalyseur est de 20 %.

En ce qui concerne les noirs de carbone utilisés comme supports, ces derniers sont fournis par la Société "Cabot".

TABLEAU II

| | | |
|----|-----|----------------------|
| | T % | A(m ² /g) |
| 25 | 2 | 260 |
| | 5 | 265 |
| | 10 | 220 |
| | 20 | 190 |
| | 30 | 155 |
| 30 | 40 | 165 |
| | 50 | 120 |

Dans le tableau II est rapporté pour différentes valeurs du rapport pondéral T % entre le poids de platine et le poids de catalyseur le paramètre A tel que précédemment défini. Le support est dans ce cas du Carbolac 1 présentant une surface spécifique de 950 m²/g.

TABLEAU III

| | T % | A(m ² /g) |
|---|-----|----------------------|
| | 2 | 100 |
| | 10 | 90 |
| 5 | 20 | 80 |
| | 40 | 55 |

Dans ce tableau, le même paramètre que ci-dessus est rapporté, le support étant dans ce cas le Vulcan XC72 qui présente une surface spécifique de 230 m²/g.

10

TABLEAU IV

| | Support | Fournisseur | Sm ² /g | Am ² /g |
|----|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| | Neo Spectra I | Columbian C | 1065 | 170 |
| | Carbolac I | Cabot | 950 | 190 |
| 15 | Super Spectra | Columbian C | 740 | 170 |
| | Regent Super | Degussa | 710 | 160 |
| | Neo Spectra III | Columbian C | 535 | 175 |
| | Graphite HS | Non commercial. | 500 | 140 |
| | Super carbovar | Cabot | 400 | 150 |
| 20 | Neo Spectra IV | Columbian C | 335 | 145 |
| | Vulcan XC72 | Cabot | 230 | 80 |
| | Vulcan P | Cabot | 150 | 70 |
| | SAFN 110 | Ashland | 150 | 35 |
| | Vulcan 6F | Cabot | 115 | 70 |
| 25 | Mogul L | Cabot | 115 | 75 |
| | Elftex S | Cabot | 75 | 65 |

Dans le tableau IV on a rapporté les valeurs des paramètres S et A pour divers types de supports commerciaux et pour T = 20 %.

30 Les catalyseurs objet de la présente invention présentent d'excellentes performances dans des réactions électrochimiques.

A titre nullement limitatif ils peuvent être utilisés pour l'oxydation électrochimique de l'hydrogène et pour la réduction électrochimique de l'oxygène dans des piles à combustible notamment.

35 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation et exemples décrits mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé de préparation d'un catalyseur électrochimique procédé caractérisé par le fait que l'on effectue les étapes successives suivantes :
- on dispose dans une enceinte maintenue sous pression réduite comprise entre 10^{-1} à 10^{-6} torr et à une température comprise entre 100 et 1000°C, maintenues de 2 à 100 heures un support
 - on laisse refroidir ledit support sous ladite pression réduite jusqu'à la température ambiante
 - on met ladite enceinte sous pression atmosphérique par introduction d'un gaz inerte exempt de toute impureté condensable
 - on imprègne sous agitation vigoureuse par une solution d'un sel métallique ledit support de manière à obtenir une pâte visqueuse
 - on congèle ladite pâte par immersion dans l'azote liquide
 - on sèche ladite pâte ainsi congelée par lyophilisation jusqu'à obtention d'une poudre fine
 - on réduit immédiatement ladite poudre fine en atmosphère d'hydrogène à une température dite température de réduction comprise entre 150 et 600°C, maintenue de 10 minutes à 5 heures,
 - on laisse refroidir ladite poudre réduite jusqu'à la température ambiante, de préférence en atmosphère neutre
 - on passive ladite poudre réduite et refroidie de préférence sous atmosphère inerte par introduction contrôlée d'oxygène.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite température de réduction est atteinte à partir de la température ambiante selon une vitesse comprise entre 2 et 20°C/minute, ladite atmosphère d'hydrogène étant maintenue par un débit horaire d'hydrogène compris entre 2 et 20 fois la quantité stoechiométrique.
- 3/ Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que ledit sel métallique est un sel d'un métal choisi dans le groupe formé par le platine, le ruthénium, le palladium, le rhodium et l'iridium.
- 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ledit métal est le platine.
- 5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que ledit sel métallique est choisi dans le groupe comprenant les halogénures et de préférence le chlorure, le nitrate et autres composés de ces métaux solubles dans un solvant notamment dans l'eau, l'alcool méthylique, l'acétone.
- 6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le rapport entre le poids dudit métal et le poids total de catalyseur est compris entre 0,01 et 0,5 et de préférence sensiblement égal à 0,2.
- 7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que

support est un carbone divisé.

8/ Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que ledit support présente une surface spécifique au moins égale à 75 m²/g.

9/ Catalyseur obtenu par mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 5 1 à 8.

10/ Pile à combustible mettant en oeuvre un catalyseur selon la revendication 9.

11/ Installation d'oxydation électrochimique mettant en oeuvre un catalyseur selon la revendication 9.

12/ Installation de réduction électrochimique mettant en oeuvre un catalyseur 10 selon la revendication 9.